

*На правах рукописи*

ШАГИДУЛЛИН АРТУР РИФГАТОВИЧ

**АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ РАСЧЕТА  
ИНТЕНСИВНОСТЕЙ И СПЕКТРО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ  
ДЛЯ РЯДА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2011

Работа выполнена в Лаборатории оптической спектроскопии Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Научный руководитель: доктор химических наук  
Кацюба Сергей Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
Венер Михаил Владимирович

доктор физико-математических наук, профессор  
Козлов Владимир Константинович

Ведущая организация: Национальный исследовательский Саратовский  
государственный университет имени  
Н.Г. Чернышевского

Защита диссертации состоится 22 сентября 2011 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.07 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Казанского (Приволжского) федерального университета.

Автореферат разослан «        » 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

доктор физико-  
математических наук  
Камалова Д.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Колебательная спектроскопия является надежным и широко используемым инструментом в структурных исследованиях органических соединений и материалов. Проведение наряду с экспериментальной работой квантово-химических расчетов частот и форм нормальных колебаний существенно облегчает интерпретацию инфракрасных (ИК) спектров и спектров комбинационного рассеяния света (КР), особенно для сложных молекул, обладающих богатыми спектрами. В подавляющем большинстве случаев именно такие молекулы представляют практический интерес. Так, исследуемые в данной работе макроциклические соединения в силу способности к избирательному связыванию с биомолекулами в живых организмах и катионами различных металлов представляют собой платформы для создания новых лекарств и селективных экстрагентов. Бурное развитие методов квантовой химии и теории колебаний молекул обеспечило возможность расчетов колебательных частот даже таких сложных многоатомных систем. Однако ИК и КР спектры подобных молекул содержат множество полос (линий) с сильно перекрывающимися контурами, и сопоставление рассчитанных и экспериментальных спектров не может быть надежным без высокой точности расчета не только частот, но и интенсивностей спектральных пиков. В то же время, систематические исследования способности квантово-химических методов адекватно описывать распределение интенсивности в колебательных спектрах больших молекул не проводились. Необходимо также учитывать, что размеры многих практически важных молекул настолько велики, что расчеты их спектров в рамках квантовой химии занимают от нескольких недель до многих месяцев, несмотря на появление в последние годы достаточно мощных средств вычислительной техники. Таким образом, задача повышения эффективности и точности расчетов колебательных спектров сложных молекул *актуальна*.

Для вычисления интенсивностей ИК полос поглощения и линий КР необходимо определение производных дипольного момента и поляризуемости молекулы по соответствующим нормальным координатам. Эти параметры характеризуют динамическое поведение электронного облака как вблизи ядер, так и на периферии молекулы. Поэтому анализ вычисленных интенсивностей и их сопоставление с экспериментом *актуальны* также для своего рода экспериментального тестирования возможностей методов квантовой химии, появившихся в последние годы, корректно описывать электронную оболочку молекул.

**Цель работы.** Диссертация посвящена разработке эффективного подхода к расчету ИК (КР) спектральных кривых сложных органических молекул; его применению к установлению спектро-структурных корреляций для ряда макроциклических соединений, перспективных в качестве платформ для создания новых лекарств и селективных экстрагентов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Поиск эффективного квантово-химического метода расчета относительных интенсивностей ИК полос и линий КР в спектрах малых и средних многоатомных органических молекул.

2. Разработка методики пофрагментного расчета ИК спектров больших молекул: а) выработка критериев оптимального разбиения молекул на фрагменты; б) установление оптимального уровня квантово-химического метода для расчета ИК спектров отдельных фрагментов; в) анализ влияния «сшивок» фрагментов на вид теоретического спектра целой молекулы.

3. Экспериментальное изучение ИК и КР спектров ряда макроциклических соединений в различных агрегатных состояниях и растворах; теоретический расчет спектров изучаемых соединений и сопоставление расчетов с экспериментом с целью установления и прогнозирования различных спектроструктурных корреляций для конформационного анализа, анализа таутомерного состава.

**Научная новизна.** Впервые выполнен анализ возможностей квантово-химического расчета относительных интенсивностей ИК полос и линий КР в колебательных спектрах органических молекул в газовой фазе на основе сопоставления расчетов со всем доступным в литературе массивом экспериментальных интенсивностей.

Впервые показано, что расчеты с использованием функционала B3LYP и компактного базиса 6-31G\* адекватно предсказывают распределение интенсивностей в ИК спектрах ароматических систем, содержащих бензольные и пиримидиновые кольца. Для расчета интенсивностей ИК спектров прочих типов молекул в газе показана применимость базиса Садлея Z3PolX.

Предложен подход к прогнозированию распределения интенсивностей в ИК спектрах больших макроциклических молекул, основанный на квантово-химических расчетах спектров систем меньшего размера, моделирующих различные фрагменты целой молекулы, и предложены принципы построения таких моделей-фрагментов.

На основе применения разработанных методик расчета ИК (КР) спектральных кривых к ряду систем, содержащих ароматические фрагменты, впервые выявлены спектральные признаки некоторых конформеров тиакаликсаренов, различных изомерных форм ряда пиримидинов и их солей.

**Научно-практическая значимость.** Предложенные методики быстрого квантово-химического расчета ИК спектральной кривой больших молекул, содержащих бензольные и пиримидиновые кольца, позволяют использовать их как экспресс-метод прогнозирования и интерпретации ИК спектров сложных объектов, содержащих подобные ароматические фрагменты. Выявленные спектральные признаки различных конформеров тиакаликсаренов и таутомерных форм пиримидинов могут применяться при спектральном анализе родственных соединений.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Интенсивности ИК полос поглощения ряда простых ароматических молекул, а также подобных ароматических фрагментов более сложных соединений могут корректно рассчитываться с использованием гибридных функционалов плотности (B3LYP, M05, M05-2X) и компактных базисов 6-31G\*. Корректное прогнозирование распределения интенсивностей в колебательных спектрах прочих типов органических молекул достигается применением базисов Садлея (Z3PolX и pVTZ).

2. Метод пофрагментного расчета позволяет описать распределение интенсивностей в ИК спектрах макроциклических молекул при условии, что концевыми группами и узлами «сшивки» фрагментов являются ароматические кольца, входящие в состав макроцикла.

3. Сопоставление рассчитанного и экспериментального распределения интенсивности в ИК и КР спектрах исследованных молекул позволяет выявить спектральные признаки различных таутомерных форм и конформеров, которые могут использоваться для структурного анализа подобных соединений.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, тезисы 5 докладов на конференциях различного уровня (региональных, всероссийских, международных).

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на XXIV Съезде по спектроскопии (Москва, Троицк, 2010), 6-ой и 7-ой Всероссийских конференциях «Молекулярное моделирование» (Москва, 2009 и 2011 гг.), V Международном симпозиуме по дизайну и синтезу супрамолекулярных соединений (Казань, 2009 г.), IX и X научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2009 и 2011 гг.), Итоговых конференциях Казанского научного центра Российской академии наук (2008, 2009 и 2011 гг.).

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 38 рисунков и 16 таблиц, состоит из введения, 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 99 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Точность теоретического прогноза колебательного спектра определяется методом расчета равновесной структуры молекулы и ее электронного строения. Краткий обзор квантово-химических методов приближенного решения уравнения Шредингера для молекулы, а также теоретические основы расчета ИК и КР спектров приводятся **в первой главе** диссертационной работы. Способы подготовки образцов, условия регистрации спектров и методы их математической обработки,

использованные в рамках данного исследования, а также методика проведения квантово-химических расчетов приводятся **во второй главе**.

Исследованию возможностей предсказания интенсивностей колебательных спектров в рамках приближенных квантово-химических методов посвящена **третья глава** диссертации. Поскольку для построения ИК (КР) спектральной кривой достаточно располагать относительными интенсивностями полос (линий), нами был предпринят поиск оптимального метода расчета именно относительных интенсивностей. Все вычисления велись в гармоническом приближении, поэтому из рассмотрения были исключены полосы (линии) валентных колебаний связей СН, для которых можно было ожидать наиболее сильных проявлений ангармонизма. Подобное ограничение не является существенным для поставленных в работе целей, т.к. наиболее трудна для интерпретации обычно область проявления скелетных колебаний ( $\nu < \sim 1600 \text{ см}^{-1}$ ). Качество расчета оценивалось (рис. 1) путем сравнения вычисленных ИК интенсивностей (активностей КР) с экспериментальными значениями, измеренными в газовой фазе, чтобы избежать влияния межмолекулярных взаимодействий на зарегистрированные спектры. Тестовые наборы молекул включали практически весь ряд объектов, для которых в литературе имелись непротиворечивые количественные данные об интенсивностях спектров (табл. 1). Сравнивались три гибридных метода ТФП (B3LYP, M05 и M05-2X) и *ab initio* метод MP2 в сочетании с рядом базисных наборов Попла (6-31G\*, 6-31+G\*, 6-31+G\*\*, 6-311G\*, 6-311+G\*), Садлея (Z3PolX и pVTZ), и Даннинга (cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ).

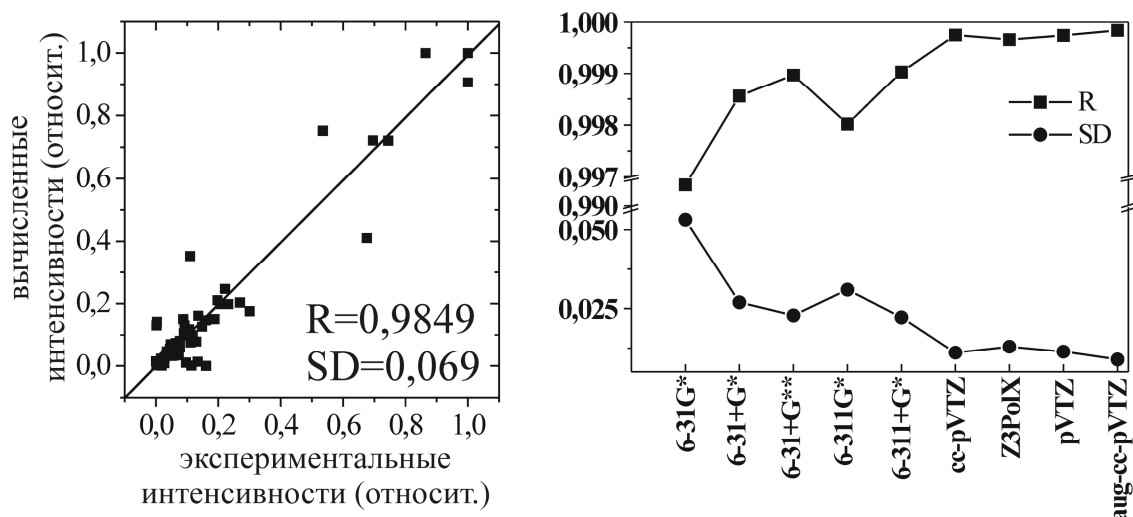


Рис. 1 Сопоставление экспериментальных и рассчитанных (B3LYP/Z3PolX) относительных ИК интенсивностей для тестового набора молекул 2 (см. табл. 1) (слева) и типичный вид зависимости качества расчета методом B3LYP от базисного набора на примере молекул  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{COCl}_2$  (справа).  $R$  – коэффициент корреляции,  $SD$  – стандартное отклонение

Статистический анализ (рис. 1, табл. 1, 2) показал, что результаты вычислений зависят от базисного набора в большей степени, чем от выбора метода расчета. При этом расчеты ИК спектров с поповскими базисными наборами значительно

уступают расчетам с базисами Садлея (Z3PolX и pVTZ) и Даннинга (сс-pVTZ и aug-сс-pVTZ). Базис Z3PolX обеспечивает наименьшую среди последних четырех наборов ресурсоемкость расчетов и поэтому может быть рекомендован для моделирования ИК спектров больших молекул. Расчеты спектров КР требуют использования, как минимум, базисного набора pVTZ (табл. 2). При этих условиях наиболее высокую точность расчета интенсивностей обеспечивает функционал B3LYP.

Табл. 1. Коэффициенты корреляции и стандартные отклонения (в скобках), характеризующие соответствие вычисленных относительных ИК интенсивностей экспериментальным значениям

Тестовый набор	Метод/базисный набор			
	MP2	B3LYP	M05	M05-2X
	Z3PolX/ pVTZ/ aug-сс-pVTZ	Z3PolX/ pVTZ/ aug-сс-pVTZ	Z3PolX/ pVTZ/ aug-сс-pVTZ	Z3PolX/ pVTZ/ aug-сс-pVTZ
1 <sup>a</sup>	0,9885 (0,069)/ 0,9992 (0,019)/ 0,9997 (0,011)	0,9993 (0,017)/ 0,9989 (0,022)/ 0,9992 (0,019)	0,9982 (0,028)/ 0,9974 (0,035)/ 0,9977 (0,032)	0,9997 (0,011)/ 0,9991 (0,020)/ 0,9996 (0,013)
	Z3PolX/ pVTZ	Z3PolX/ pVTZ	Z3PolX/ pVTZ	Z3PolX/ pVTZ
2 <sup>b</sup>	0,9766 (0,085)/ 0,9908 (0,053)	0,9849 (0,069)/ 0,9821 (0,076)	0,9779 (0,084)/ 0,9561 (0,112)	0,9832 (0,073)/ 0,9741 (0,091)

<sup>a</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>, CD<sub>2</sub>O, CD<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, CD<sub>3</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CS<sub>2</sub>, SCO, COCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>, CD<sub>2</sub>=C=CD<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>O, CH<sub>3</sub>CH=O, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O, CH<sub>3</sub>NC.

Табл. 2. Коэффициенты корреляции и стандартные отклонения (в скобках), характеризующие соответствие вычисленных относительных активностей КР экспериментальным значениям

Тестовый набор	Метод/базисный набор			
	MP2	B3LYP	M05	M05-2X
	Z3PolX/ pVTZ/ aug-сс-pVTZ	Z3PolX/ pVTZ/ aug-сс-pVTZ	Z3PolX/ pVTZ/ aug-сс-pVTZ	Z3PolX/ pVTZ/ aug-сс-pVTZ
3 <sup>a</sup>	0,9536 (0,119)/ 0,9764 (0,085)/ 0,9676 (0,099)	0,9763 (0,088)/ 0,9880 (0,062)/ 0,9925 (0,050)	0,9678 (0,100)/ 0,9739 (0,091)/ 0,9802 (0,080)	0,9653 (0,104)/ 0,9764 (0,085)/ 0,9907 (0,055)

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>.

Нами также обнаружено, что относительные интенсивности в ИК спектрах таких ароматических соединений, как бензол и тимин, предсказываются методом B3LYP с удовлетворительной точностью даже при использовании компактного

базисного набора 6-31G\* (рис. 2), в отличие от всех прочих молекул, входивших в тестовые наборы.

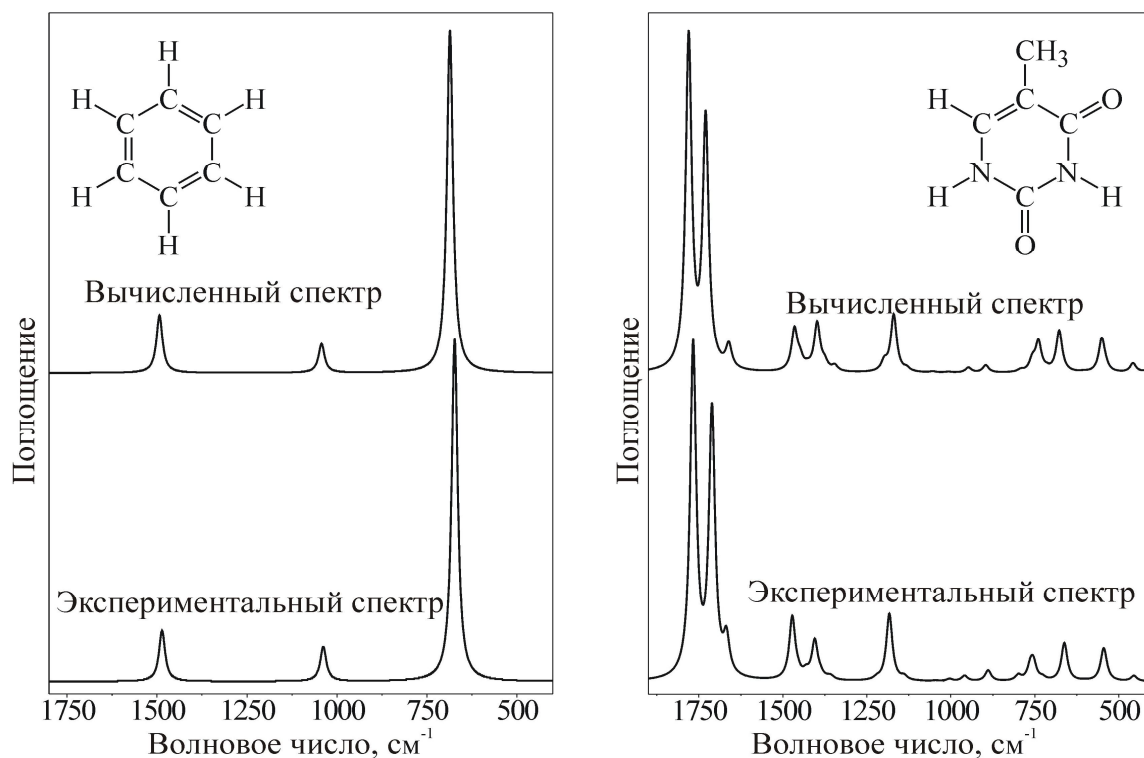


Рис. 2. Рассчитанные (B3LYP/6-31G\*) и экспериментальные ИК спектры бензола (слева) и тимина (справа)

Попытка оценить применимость расчетов B3LYP/6-31G\* к прогнозированию ИК спектров больших молекул, включающих подобные ароматические системы, предпринималась нами в четвертой главе диссертации в ходе спектро-структурных исследований тиакаликс[4]аренов – макроциклов, состоящих из четырех ароматических фрагментов, соединенных атомами серы (рис. 3). Применение базиса Z3PolX к расчету подобных объектов требует затрат времени, на порядки больших по сравнению с уровнем B3LYP/6-31G\*.

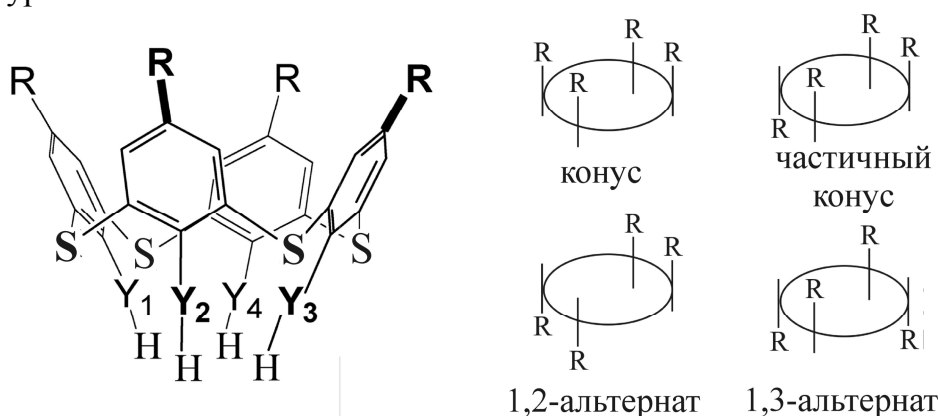


Рис. 3. Исследованные в работе тиакаликс[4]арены и возможные конформации их молекул. **1**: Y = O, R = H; **2**: Y = O, R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **3**: Y = S, R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в кристаллической фазе соединения **1** и **2** находятся в конформации «конус», а соединение **3** – в конформации



«1,3-альтернат» (рис. 3). Для установления конформации молекулы **3** в растворе нами анализировались спектры ИК и ЯМР. Согласно квантово-химическому расчету полоса валентных колебаний  $\nu_{\text{SH}}$  конформера 1,2-альтернат должна проявляться в виде дублета  $\sim 2596/2870 \text{ см}^{-1}$ . Синглетность полосы  $\nu_{\text{SH}}$   $2870 \text{ см}^{-1}$  в экспериментальных ИК спектрах растворов **3** позволяет исключить наличие конформации 1,2-альтернат в растворе. Расчетные частоты колебаний прочих конформеров **3** имеют практически совпадающие значения. Поэтому дальнейшее уточнение конформационного состава соединения **3** в растворе производилось путем анализа экспериментального  $^1\text{H}$  ЯМР спектра и сопоставления его с результатами расчетов химических сдвигов, которое позволило заключить, что в растворе в  $\text{CCl}_4$  молекула **3** существует преимущественно в конформации 1,3-альтернат.

При частотном анализе ИК спектров, о котором говорилось выше, не использовалась информация о соотношении интенсивностей полос поглощения. Рассмотрение полной спектральной кривой позволяет расширить возможности применения квантово-химических вычислений. На рис. 4 представлены рассчитанные спектры конформеров 1,3-альтернат и конус в сравнении с экспериментальными спектрами тиакаликсарена **1**, существующего в конформации конус.

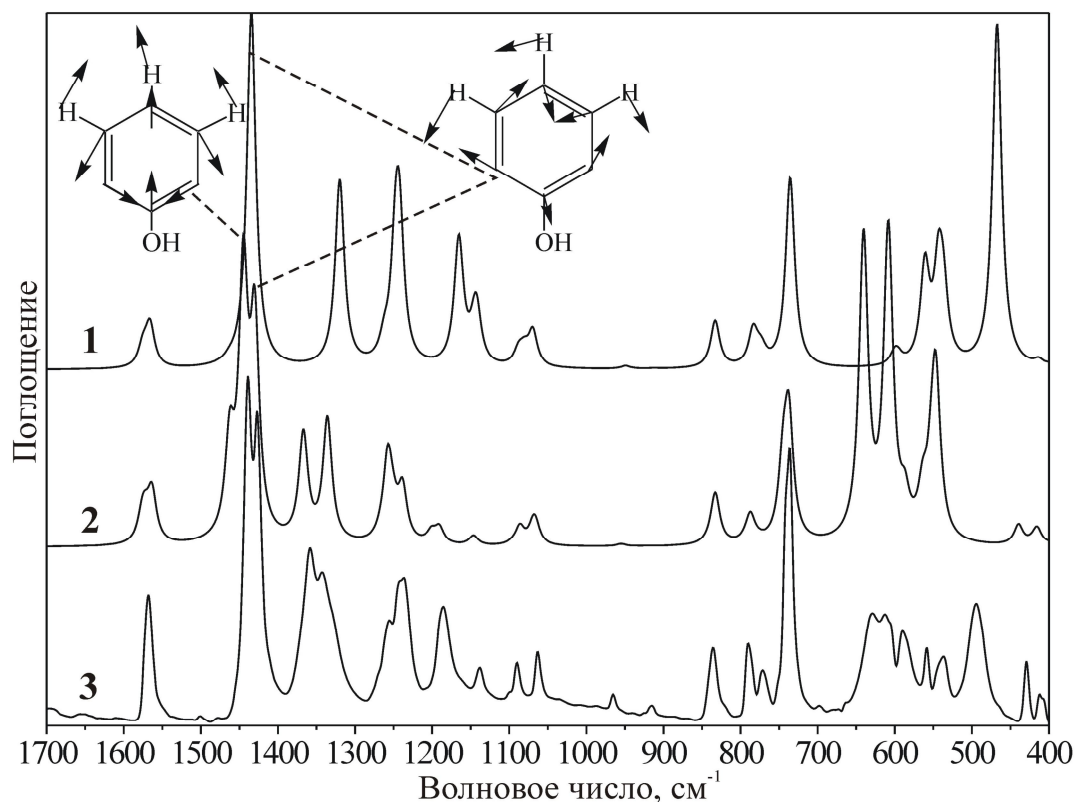


Рис. 4. Экспериментальный спектр соединения **1** (кривая **3**) в сравнении с рассчитанными (B3LYP/6-31G\*) спектральными кривыми в конформациях 1,3-альтернат (кривая **1**) и конус (кривая **2**)

Как и следовало ожидать для расчетов с базисом 6-31G\*, интенсивности полос в целом воспроизводятся неудовлетворительно. Однако те области спектра, в которых проявляются колебания ароматических колец, описываются расчетами верно: прогноз

распределения интенсивности для конформера «конус» (который и реализуется в кристалле) явно лучше согласуется с экспериментом, чем расчетный спектр 1,3-альтерната. Такое качество расчета полос ароматических фрагментов позволяет выделить как спектральный маркер конформации конус для соединения **1** дублет 1445/1431  $\text{см}^{-1}$ . При аналогичном сравнении рассчитанных спектральных кривых с экспериментом для соединения **2** выявились признаки конформации конус в областях 1290-1230  $\text{см}^{-1}$  и 760-725  $\text{см}^{-1}$ . В случае тиакаликсарена **3** на основе подобного анализа найден спектральный маркер конформера 1,3-альтернат: синглетная полоса неплоских колебаний ароматических колец 715  $\text{см}^{-1}$ . Спектральным признаком конформации конус можно считать соответствующий дублет 725/714  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, расчеты на уровне B3LYP/6-31G\* пригодны для моделирования той части спектральной кривой макроциклических соединений **1-3**, которая обусловлена колебаниями ароматических фрагментов, представляющих собой производные бензола. Опираясь на расчеты интенсивности полос, принадлежащих таким фрагментам, удастся выявить спектральные признаки различных конформеров тиакаликсаренов.

В пятой главе упрощенный подход к моделированию ИК спектральной кривой ароматических фрагментов на уровне B3LYP/6-31G\* распространяется на ряд соединений, содержащих в своем составе шестичленные ароматические пиримидиновые кольца (рис. 5).

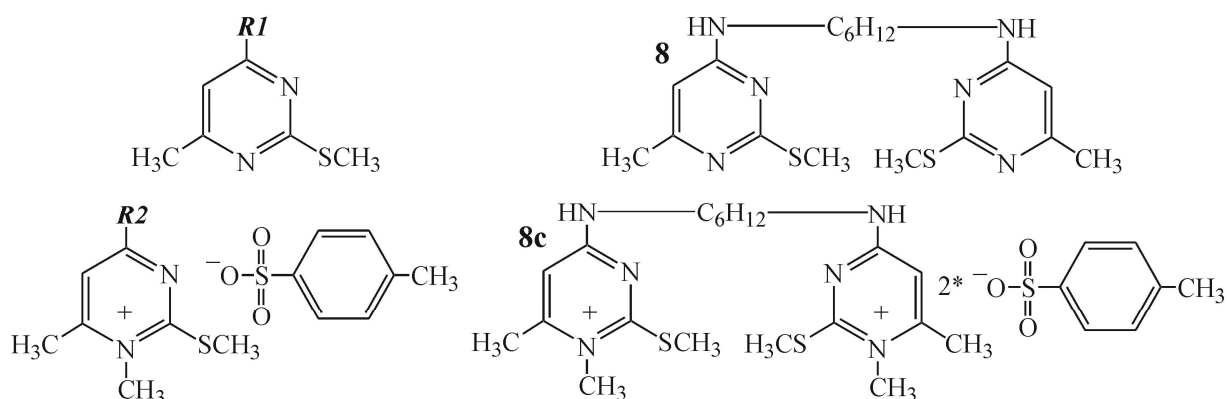


Рис. 5. Изученные пиримидиновые основания **R1** = CH<sub>3</sub> (**4**), NH<sub>2</sub> (**5**), HNC<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (**6**), N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**7**), и соответствующие соли **R2** = CH<sub>3</sub> (**4c**), NH<sub>2</sub> (**5c**), HNC<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (**6c**), N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**7c**)

Пример сравнения рассчитанных ИК спектров пиримидина (**4**) с соответствующим экспериментом (рис. 6) показывает, что расчеты с базисным набором 6-31G\*, использованным для атомов ароматического кольца, и с базисом Z3PolX для всей молекулы не имеют существенных различий между собой и хорошо согласуются с экспериментом. Таким образом, расчеты B3LYP/6-31G\* пригодны для моделирования ИК спектральной кривой не только тимина, но и других молекул пиримидиновых оснований.

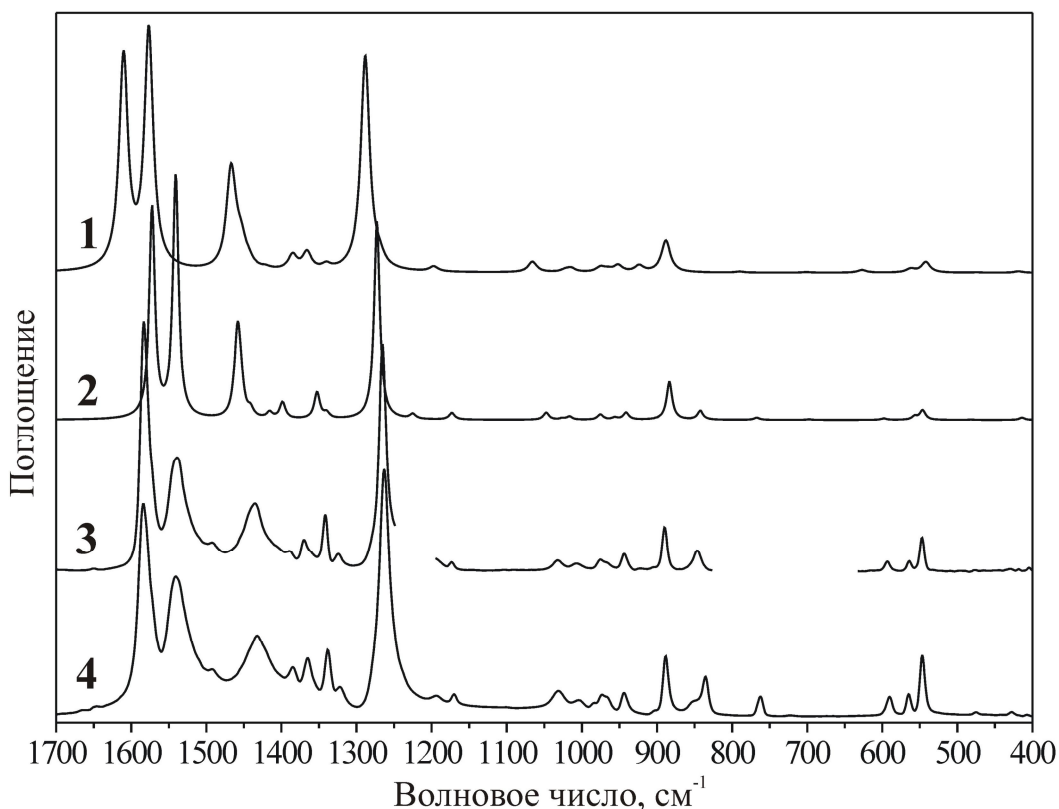


Рис. 6. ИК спектры соединения **4**. 1: расчет B3LYP/Z3PolX; 2: расчет B3LYP с составным базисом 6-31G\* для ароматического кольца и Z3PolX для фрагментов CH<sub>3</sub> и S-CH<sub>3</sub>; 3: эксперимент – раствор **4** в CHCl<sub>3</sub> с концентрацией  $\sim 10^{-2}$  моль/л; 4: эксперимент – твердое соединение **4** в виде таблетки, спрессованной с KBr

Нами также изучены спектры солей пириმიдинов (**4c-8c**). Квантово-химические расчеты возможных таутомеров этих соединений предсказывают значительную энергетическую стабильность аминных форм по сравнению с иминными таутомерами (структурные формулы аминной и иминной форм катиона соединения **6c** приведены на рис. 7). Сравнение рассчитанных спектров таутомеров катионов изучаемых солей с зарегистрированными спектрограммами соединений (пример приведен на рис. 7) показывает существенно лучшее согласие для аминных таутомеров и позволяет выявить следующие спектральные признаки обеих структурных форм солей пириმიдинов: высокочастотные валентные колебания связей C=N, C-N и C=C для аминных таутомеров солевых катионов находятся в интервале  $\sim 1603\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ , для иминных таутомеров солевых катионов – в интервале  $\sim 1709\text{--}1713\text{ см}^{-1}$ . В то же время согласие рассчитанных спектральных кривых аминных форм катионов пириმიдинов с экспериментальными спектрами соответствующих солей и их растворов не вполне удовлетворительно, что, по-видимому, объясняется влиянием на интенсивности поглощения катионов их взаимодействий с анионами, не учитываемыми в расчете. Присутствие таких взаимодействий даже в разбавленных растворах показано в работе экспериментально.

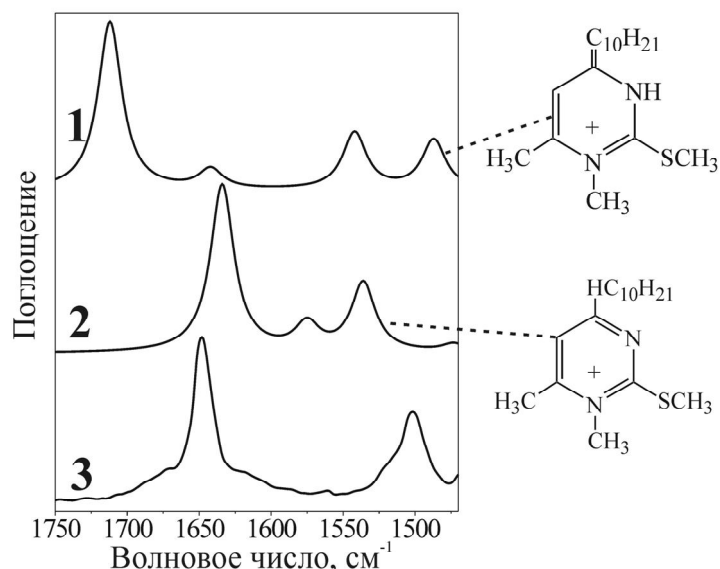


Рис. 7. Рассчитанные спектры иминного (1) и аминного (2) таутомеров катиона соли **6с** в сравнении с экспериментальным (3) спектром соединения **6с**

Моделирование спектров больших макроциклических молекул, содержащих пиримидиновые фрагменты (**9** на рис. 8), затруднительно даже с использованием базиса 6-31G\*. Нами испытан подход, основанный на расчете спектров относительно небольших молекул, моделирующих отдельные фрагменты изучаемого соединения, спектр которого впоследствии составлялся из спектров моделей-фрагментов. Принцип «разбиения» макроциклической молекулы на фрагменты заключался в следующем: минимальный фрагмент должен состоять либо из ароматического кольца в составе макроцикла, либо из спейсерной цепочки  $(-\text{CH}_2-)_n$  с теми же концевыми ароматическими группами, которые данный спейсер имеет в составе целого макроцикла. Попытки использовать более простые модельные концевые группы для спейсеров не приводят к успеху, что демонстрируется в следующей главе диссертации.

Модельные молекулы (**мод.1-5**) для макроцикла **9** представлены на рис. 8.

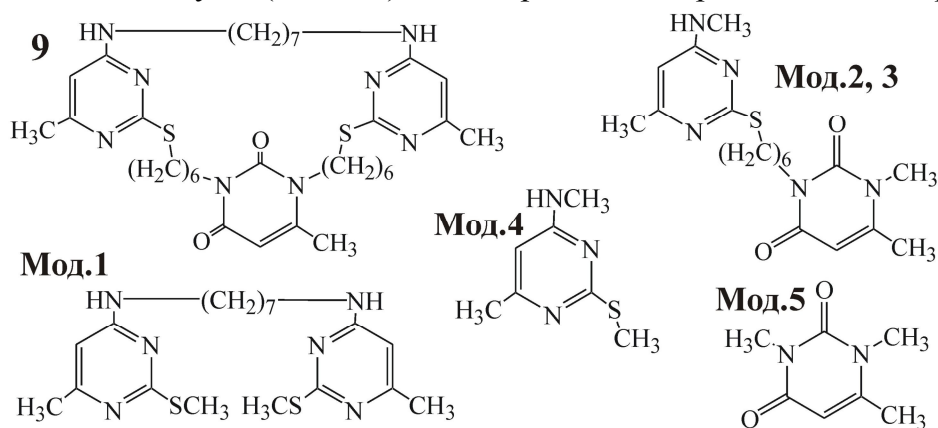


Рис. 8. Макроцикл **9** и модельные молекулы

**Мод.2** и **мод.3** имеют одинаковые структурные формулы, но отличаются конформациями, известными из результатов рентгеноструктурного анализа соединения **9**. Спектры моделей рассчитывались на уровне B3LYP/6-31G\*. Так как

при суммировании ИК спектров моделей **мод.1-3** фрагменты **мод.4** и **мод.5** учитываются дважды, их спектры были рассчитаны отдельно и вычтены из суммы спектров **мод.1-3**. Суммарный ИК спектр, составленный по схеме **мод.1 + мод.2 + мод.3 – 2\*мод.4 – мод.5**, согласуется с экспериментальным спектром соединения **9** (рис. 9). Наиболее значительное отличие, выражающееся в низкочастотном смещении полос колебаний карбонильных групп C=O ( $1700$  и  $1657\text{ см}^{-1}$ ) в экспериментальном спектре относительно расчета, очевидно, вызвано межмолекулярными взаимодействиями этих групп в кристалле. Неточности в описании полос в области волновых чисел  $1460\text{--}1370\text{ см}^{-1}$  и ниже  $1140\text{ см}^{-1}$  объясняются недостаточностью базисного набора 6-31G\* для расчета неароматических фрагментов  $-\text{CH}_3$  и  $(-\text{CH}_2-)_n$ .

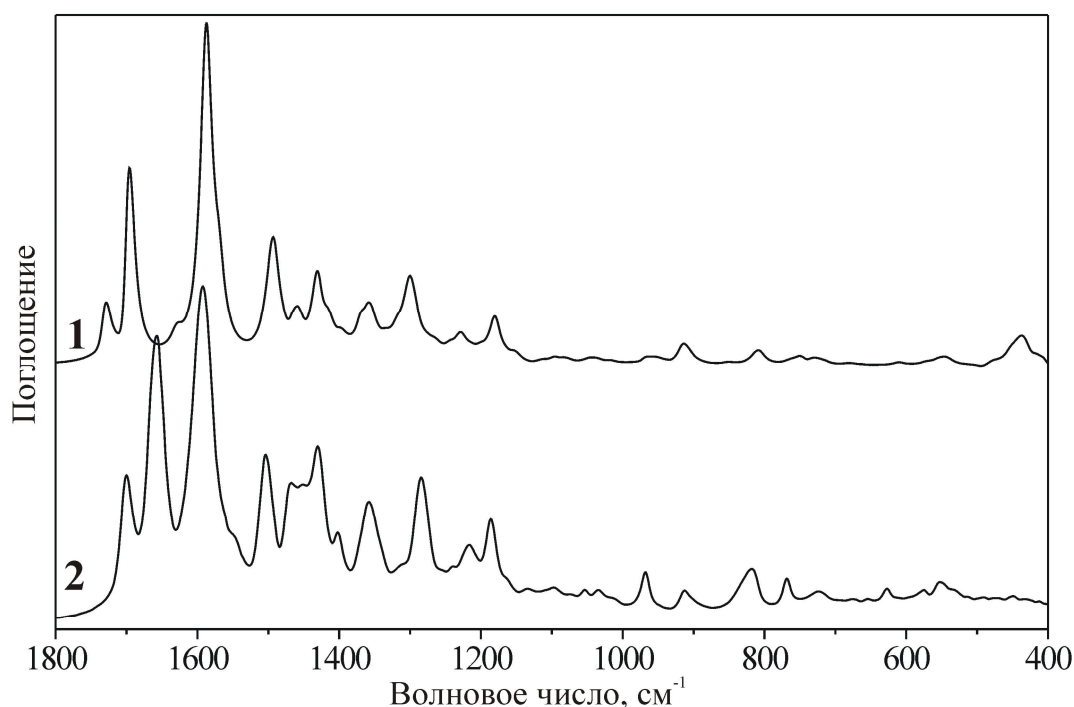


Рис. 9. Модельный (1) и экспериментальный спектры макроцикла **9** (2 зарегистрирован для таблетки, спрессованной с KBr)

Таким образом, предложенный метод может успешно использоваться для моделирования спектральной кривой больших молекул. Попытка распространить его на макроциклические объекты, содержащие конденсированные гетероароматические системы (**10** на рис. 10), предпринята нами в шестой главе диссертации. Для расчета полос спейсерного фрагмента  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , входящего в состав макроцикла **10**, использовались варианты модельных структур, изображенные на рис. 10. В ряду **мод.6-мод.9** концевые группы атомов усложняются, все более приближаясь по своей структуре к ароматическим фрагментам, примыкающим к спейсеру в макроцикле **10**. Сравнение расчетов для **мод.6** и **мод.9**. (рис. 11) показывает, что вид концевых групп существенно влияет на наиболее интенсивные полосы валентных колебаний спейсера  $\nu\text{C-O}$ ,  $\text{C-C}$ , хотя непосредственного участия в этих колебаниях концевые группы практически не принимают.

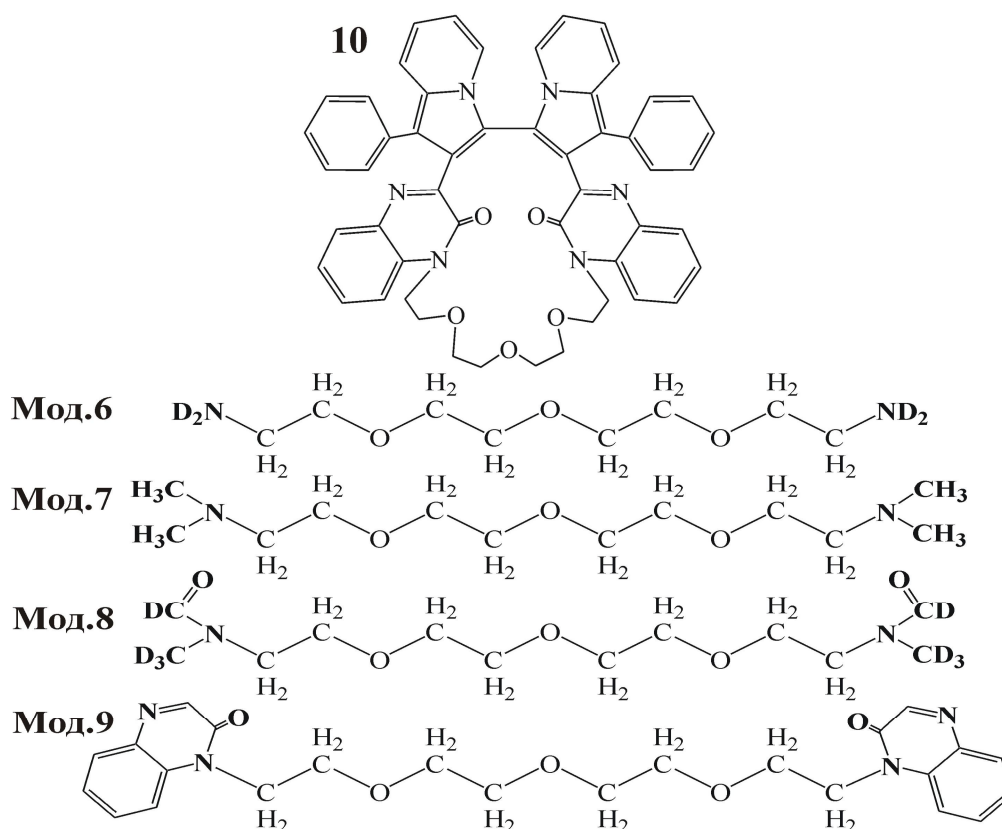


Рис. 10. Макроцикл **10** и модельные структуры для расчета ИК спектра оксиэтиленового спейсера макроцикла **10**

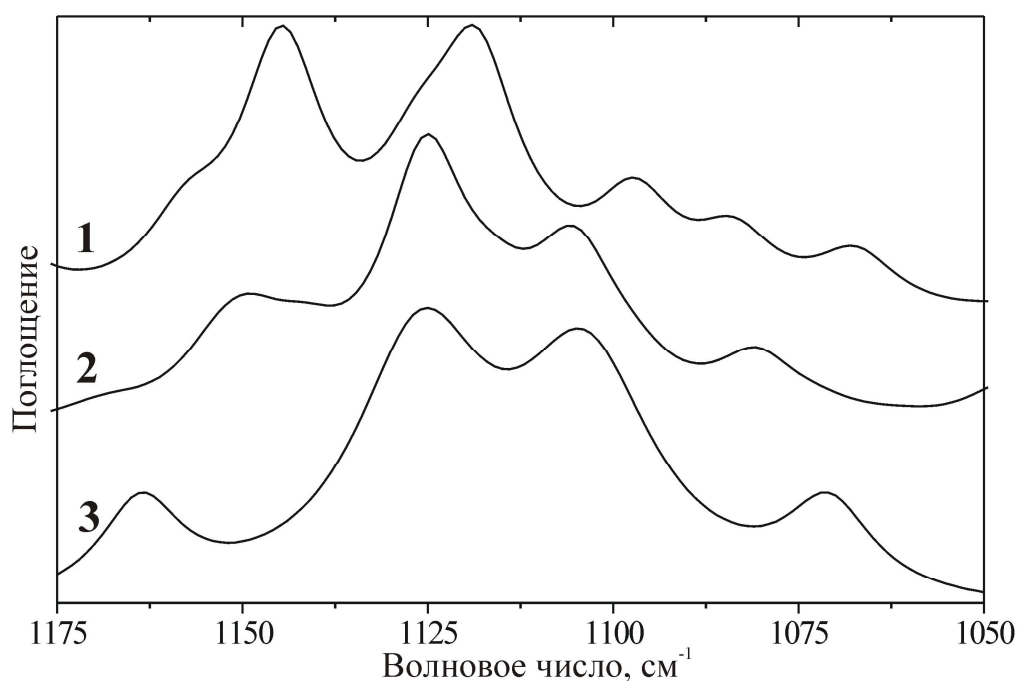


Рис. 11. Рассчитанные методом B3LYP (1, 2) и экспериментальные (3) ИК полосы валентных колебаний  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{CC}$ . 1: **мод.6** (базис Z3PolX); 2: **мод.9** (составной базис: 6-31G\* для концевых ароматических групп и Z3PolX для атомов спейсера); 3: полосы, полученные при разложении на компоненты ИК полос кристалла **10**

При моделировании ИК спектральной кривой ароматических фрагментов молекулы **10** мы столкнулись с трудностями, которые демонстрирует рис. 12:



результаты, полученные с базисными наборами Z3PolX и 6-31G\*, существенно различаются. Это означает, что размеров последнего базиса недостаточно для корректного описания молекулярных орбиталей молекулы **11**, которая может рассматриваться как модель одного из ароматических фрагментов макроцикла **10**.

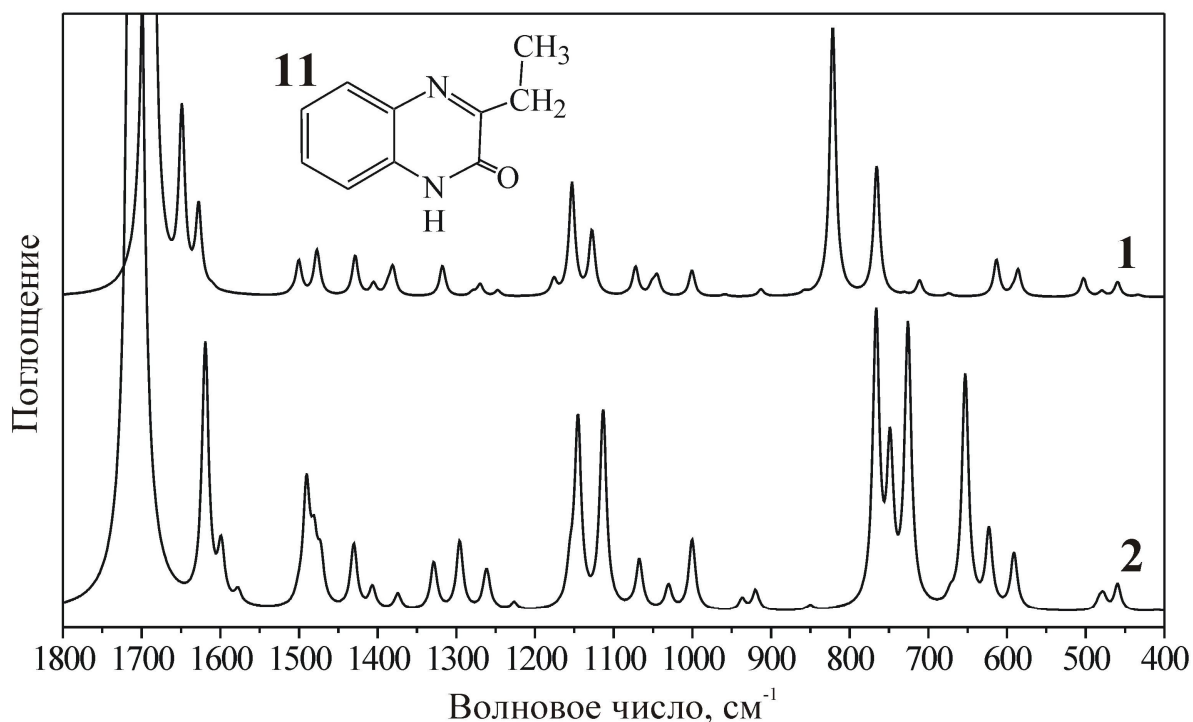


Рис. 12. Рассчитанные методом B3LYP спектры соединения **11**. 1: с составным базисным набором (6-31G\* для ароматического фрагмента и Z3PolX для группы -CH₂-CH₃); 2: с базисным набором Z3PolX для всей молекулы

Последний результат выявляет границы применимости упрощенного подхода к расчету ИК спектров с использованием компактных базисных наборов 6-31G\*: он пригоден к вычислениям интенсивностей полос колебаний бензольных или пиримидиновых ароматических колец, но при расчетах конденсированных ароматических систем уже не позволяет корректно предсказывать спектральную кривую. Очевидно, для описания более сложной структуры электронной оболочки таких систем необходимо использовать расширенные базисные наборы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Квантово-химические методы, учитывающие электронную корреляцию в рамках теории возмущений Меллера-Плессе (MP2) либо в рамках гибридных функционалов плотности (B3LYP, M05, M05-2X), при условии использования базисных наборов атомных орбиталей Садлея Z3PolX или pVTZ обеспечивают точность вычисления относительных интенсивностей ИК полос и линий КР для колебаний с частотой  $\nu < \sim 2300 \text{ см}^{-1}$ , сравнимую с точностью их измерения в газовой

фазе. При этом метод B3LYP обеспечивает наилучшее соотношение точность/ресурсоемкость расчетов.

2. Интенсивности ИК полос поглощения, принадлежащих бензольным или пиримидиновым ароматическим кольцам, успешно вычисляются с использованием компактных базисных наборов 6-31G\*.

3. Распределение интенсивностей в ИК спектрах макроциклических молекул воспроизводится при суммировании расчетных спектральных кривых более простых систем, моделирующих отдельные фрагменты целой молекулы, при условии, что концевыми группами и узлами «сшивки» фрагментов являются ароматические кольца, входящие в состав макроцикла.

4. ИК полосы валентных колебаний ароматических фрагментов, проявляющиеся в спектрах поглощения тиакаликс[4]аренов как интенсивный дублет 1445/1431  $\text{см}^{-1}$ , а в спектрах пара-трет.-бутил-тиакаликс[4]аренов – как сложная полоса с максимумами поглощения 1261 и 1247  $\text{см}^{-1}$ , являются спектральными признаками конформации «конус». Дублетная полоса 754/742  $\text{см}^{-1}$  неплоских колебаний ароматических колец является признаком конформера «конус» в спектрах пара-трет.-бутил-тиакаликс[4]аренов.

5. Доминирующей конформацией пара-трет.-бутил-меркапто-тиакаликс[4]арена в растворах в четыреххлористом углероде является 1,3-альтернат. Спектральным признаком этой конформации является синглетность полосы неплоских колебаний ароматических колец 716  $\text{см}^{-1}$ .

6. Спектральными признаками аминных таутомеров солей 2-метилтио-6-метил-4-алкиламино-пиримидинов являются сильные полосы ИК поглощения валентных колебаний связей C=N, C-N и C=C и соответствующие линии КР средней интенсивности с волновыми числами  $\sim 1600\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$ , а иминных таутомеров – полосы (линии) с волновыми числами  $\sim 1710 \text{ см}^{-1}$ . В конденсированном состоянии изученные соли существуют преимущественно в аминной форме.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Shagidullin, A.R. Ab initio and DFT predictions of infrared intensities and Raman activities / E.E. Zvereva, A.R. Shagidullin, S.A. Katsyuba // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – P. 63 – 69.

2. Shagidullin, A.R. IR and NMR Spectra, Intramolecular Hydrogen Bonding and Conformations of Mercaptothiacalix[4]arene Molecules and Their para-tert-Butyl-Derivative / S.A. Katsyuba, E.E. Zvereva, A.V. Chernova, A.R. Shagidullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2008. – V. 60. – P. 281 – 291.



3. Шагидуллин, А.Р. Подход к априорной оценке оптических спектров поглощения больших молекул / А.Р. Шагидуллин, С.А. Кацюба // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №8. – С. 7 – 12.

4. Шагидуллин, А.Р. Теоретический анализ распределения интенсивности в оптических спектрах поглощения как метод исследования конформационного состава / А.Р. Шагидуллин, С.А. Кацюба // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №8. – С. 13 – 16.

5. Шагидуллин, А.Р. Информативность ИК спектроскопии и квантовой химии в исследовании ион-молекулярных взаимодействий / А.Р. Шагидуллин, Е.Е. Зверева, С.А. Кацюба, А.Т. Губайдуллин, А.А. Калинин, В.В. Янилкин, В.А. Мамедов // XXIV Съезд по спектроскопии. Молодежная школа по оптике и спектроскопии. – Тезисы докладов. Том 1. – Москва. Троицк. – 2010. – С. 100.

6. Шагидуллин, А.Р. Квантово-химическое прогнозирование спектральной кривой в ИК и КР спектрах больших молекул / А.Р. Шагидуллин, Е.Е. Зверева, С.А. Кацюба // 7-я Всероссийская конференция "Молекулярное моделирование". – Тезисы докладов. – Москва. – 2011. – С. 40.

7. Shagidullin, A.R. Conformations and ion-molecular interactions of quinoxalinacyclopentadecaphane / A.R. Shagidullin, E.E. Zvereva, S.A. Katsyuba, A.A. Kalinin, V.A. Mamedov // Vth International symposium Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. – Book of abstracts. –Kazan. – 2009. – P. 128.

8. Шагидуллин, А.Р. Информативность ИК спектроскопии и квантовой химии в исследовании внутри- и межмолекулярных взаимодействий хиноксалинациклопентадекафана / А.Р. Шагидуллин, Е.Е. Зверева, С.А. Кацюба, А.А. Калинин, В.А. Мамедов // IX Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". – Тезисы докладов. – Казань. – 2009. – С. 93.

9. Шагидуллин, А.Р. Количественное прогнозирование интенсивностей ИК полос и линий КР в спектрах молекул / А.Р. Шагидуллин, Е.Е. Зверева, С.А. Кацюба // X Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета "Материалы и технологии XXI века". – Тезисы докладов. – Казань. – 2011. – С. 112.